

辽西紫都台-于寺盆地膨润土矿岩石矿物学特征研究

刘殿鹤^{1,2}, 张雪花³, 王春连¹, 张 华¹

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 辽宁有色勘察研究院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110013)

摘要: 对紫都台-于寺盆地内二道河、哈尔套、北窝棚及下扎兰波罗等膨润土矿床进行了系统采样、处理, 开展与矿床相关的赋矿岩系岩石学及矿物学特征研究。通过基本分析、XRD、化学全分析、阳离子交换量等手段对样品进行测试, 研究结果表明沉凝灰岩、流纹质熔结凝灰岩、砂砾质凝灰岩等富含火山玻璃的岩石更易于水解形成膨润土矿。膨润土总体呈碱性, 矿物组成以蒙脱石为主, 其次为石英、斜长石等伴生矿物。XRD 及阳离子交换量表明盆地北部二道河及哈尔套膨润土矿发育钙基及钠基膨润土, 并呈现上部钙基膨润土、下部钠基膨润土的分层特征, 对盆地南部下扎兰波罗及北窝棚膨润土矿的深部寻找钠基膨润土矿具有指导意义。

关键词: 膨润土; 岩石矿物学特征; 紫都台-于寺盆地; 辽宁西部

中图分类号: P578. 967

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)01-0065-11

A study of the rock and mineralogy characteristics of bentonite deposits in Zidutai-Yusi Basin in western Liaoning

LIU Dian-he^{1,2}, ZHANG Xue-hua³, WANG Chun-lian¹ and ZHANG Hua¹

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;
3. Liaoning Nonferrous Metals Investigation and Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110013, China)

Abstract: Systematic sampling and processing of such bentonite deposits as Erdaohe, Hartao, Beiwopeng and Xiazhalanboluo deposits in Zidutai-Yusi Basin were carried out, and petrological and mineralogical characteristics of ore-bearing rock series related to the deposit were investigated. The samples were analyzed and tested by means of basic analysis, XRD, chemical analysis and cation exchange capacity. The results show that rocks rich in volcanic glass, such as sedimentary tuff, rhyolitic ignimbrite and sandy tuff, are easier to hydrolyze to form bentonite ore. Bentonite is generally alkaline, and its mineral composition is mainly montmorillonite, followed by associated minerals such as quartz and plagioclase. XRD and cation exchange capacity show that calcium-based bentonite and sodium-based bentonite are developed in Erdaohe and Hartao bentonite deposits on the north side, showing layered characteristics of upper calcium-based bentonite and lower sodium-based bentonite. The results obtained by the authors are of guiding significance in search for sodium bentonite deposits in the deep part of Xiazhalanboluo and Beiwopeng bentonite deposits in the south of the basin.

Key words: bentonite; rock mineralogical characteristic; Zidutai-Yusi Basin; western Liaoning Province

Fund support: Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund(KK2005); Special Project of Geo-

收稿日期: 2020-10-10; 接受日期: 2020-11-20; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005); 中国地质调查局地质矿产调查评价专项(DD20190606); 辽宁省地质勘查基金(辽国土资项发[2009]4号、[2010]26号、[2011]88号)

作者简介: 刘殿鹤(1985-), 男, 汉族, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学, E-mail: dianheliu99999@163.com。

logical and Mineral Survey and Evaluation of China Geological Survey(DD20190606); Geological Exploration Fund Project of Liaoning Province(Liaoning Province LR [2009] No. 4, [2010] No. 26, [2011] No. 88)

膨润土一词源于1898年美国怀俄明州的一处粘土岩产地,因其具有吸水性、吸附性、膨胀性、悬浮性、触变性、离子交换性、脱色性等一系列优良性能,俗称万能土,在世界范围内的工农业等各种领域用途广泛(王新江等,2010a;彭杨伟等,2012),目前主要用于铸造型砂、铁矿球团及钻井泥浆等领域(吴小缓等,2016)。随着我国对生态环境的日益重视,膨润土在污染土壤钝化(付成等,2019)、改性膨润土制备(韩丽荣等,2001;林涛等,2014)、重金属及有机废水处理(丁述理等,2001;孟庆梅等,2009;Nita *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010; 原金海等,2011;凌辉等,2011)等领域亦凸显出举足轻重的作用。中国是膨润土矿资源大国(王新江等,2010b;吴小缓等,2016),然而在膨润土利用方面多为开采原生矿或生产低附加值产品,缺少高端附加值产品,严重缺乏国际市场竞争力,因此对与膨润土矿物理化学性质及矿床成因关系密切的岩石矿物学特征进行综合研究,将有助于合理高效地寻找和利用膨润土矿资源。

受中生代后期区域构造应力机制转变作用影响,在辽宁西部形成了彰武-黑山-阜新-义县、金岭寺-羊山、北票、建昌-喀左等一系列北东向展布的中生代断陷盆地群(郭洪中等,1992;程日辉等,1999;杨庚等,2001;闫义等,2003),中生代侏罗系-白垩系大面积喷发的火山岩、火山碎屑岩及沉火山碎屑岩为膨润土矿床的形成提供了充足的物质条件,盆地群内赋存大量的膨润土矿资源(王克勤等,2000;李广有,2005;李艳兵等,2012;刁纯才等,2013;刘殿鹤等,2015;肖万山,2017)。本文所研究的紫都台-于寺盆地(以下简称紫于盆地)即为上叠在金岭寺-羊山盆地北东部的中小型火山沉积盆地,该盆地内膨润土矿资源丰富,资源量达8 000万吨以上。丁浩等(1993)、李艳兵等(2012)、李坛等(2014)分别对哈尔套及北窝棚膨润土矿进行了部分XRD及差热分析;刁纯才等(2013)、朱学忠等(2014)对二道河及北窝棚等膨润土矿床部分样品进行了基本化学分析及红外图谱等测试手段,但尚缺乏对盆地内膨润土矿床整体的岩石矿物学特征以及膨润土成矿差异系统的比较和研究。为此,笔者基于近几年在紫于盆地的相关研究工作,对前人在该

区域的研究测试工作进行查漏补缺,将本文的测试数据与前人的研究数据相结合,对盆地内膨润土矿床的岩石矿物学等特征进行统计分析,以期为膨润土矿床的进一步合理开发利用提供依据。

1 地质背景与矿床特征

紫于盆地位于华北地台北缘、内蒙古地轴东段、建平台拱、旧庙断凸内(辽宁省地质矿产局,1989),赤峰-开原岩石圈断裂以南。区域出露地层由下至上依次为太古界建平群小塔子沟组(*Arjnx*)黑云斜长片麻岩夹磁铁石英岩,中生界上侏罗统土城子组(*J₃t*)凝灰质(角)砾岩夹凝灰质砂岩,局部夹沉凝灰岩,下白垩统义县组(*K_{1y}*)沉凝灰岩、凝灰质砂岩、流纹质熔结凝灰岩、珍珠岩、安山岩、火山角砾岩等,下白垩统九佛堂组(*K_{1if}*)砂岩、页岩夹凝灰质砂岩,下白垩统阜新组(*K_{1f}*)砂岩、砂砾岩夹煤层,上白垩统孙家湾组(*K_{2s}*)砾岩、凝灰质砾岩,夹凝灰质砂岩,新生界第四系(Q)冲积物。其中小塔子沟组围绕在紫于盆地的北缘及东缘,构成盆地的结晶基底。土城子组在盆地中间形成东西向火山断陷盆地隆起,盆地隆起南北两侧分别为下扎兰波罗-张家洼及官营子-哈尔套街近东西向坳陷,义县组分布在南北两侧坳陷内,九佛堂组及阜新组在盆地西侧呈带状小范围分布,孙家湾组在盆地北西部覆盖在义县组之上,另外燕山期安山玢岩在土城子组西南侧与义县组接触部位出露(图1)。

紫于盆地内目前发现了二道河、哈尔套、下扎兰波罗和北窝棚等4个膨润土矿床,隆起北侧的二道河膨润土矿床达到中型接近大型规模,哈尔套为大型的膨润土矿床,隆起南侧北窝棚及下扎兰波罗膨润土矿均为小型矿床。盆地内绝大多数矿体赋存于义县组中,矿体受岩性控制明显。其中二道河地区义县组由下至上总体分为3个岩性段:第1岩性段(*K_{1y}¹*)岩性为棕红色沉凝灰岩和杂色、灰绿色凝灰质砾岩,二者呈互层状;第2岩性段(*K_{1y}²*)为棕红色流纹质玻屑、晶屑熔结凝灰岩和灰黑色珍珠岩;第3岩性段(*K_{1y}³*)主要为棕红色沉凝灰岩,凝灰质砾岩多呈夹层状产出。哈尔套地区义县组下部为火山角砾岩、砂砾质凝灰岩、凝灰质角砾岩、凝灰岩等火山

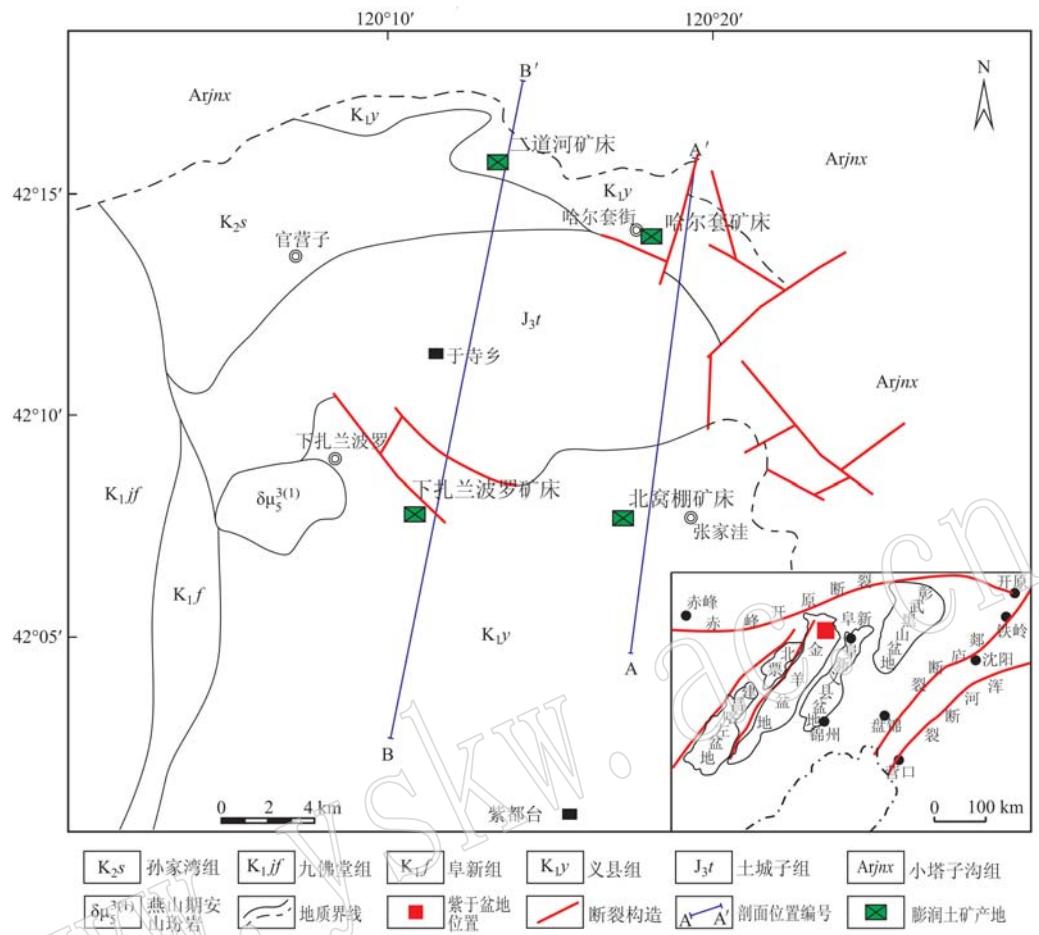


图1 紫于盆地膨润土矿床分布及地质简图

Fig. 1 Geological sketch map showing distribution of bentonite deposits in Ziyu Basin

碎屑岩;上部为大面积出露的英安岩、安山岩,呈岩被状覆盖于底部火山碎屑岩之上,膨润土矿主要赋存在下部火山碎屑岩之中。北窝棚及下扎兰波罗膨润土矿则主要赋存在凝灰质砂岩、凝灰质砾岩及含砾凝灰质砂岩中。

蒙脱石是膨润土矿的主要矿物,具有吸附Na⁺、K⁺、H⁺以及Ca²⁺、Mg²⁺等可交换阳离子的能力,通常用阳离子交换容量(CEC)来表征,CEC的大小与蒙脱石的水化、膨胀、带电性等相关,是判断膨润土用途和性质的重要指标(郭新锋等,2008)。我国的膨润土类型主要分为钙基和钠基膨润土,以及钙-钠基、钠-钙基等过渡类型膨润土。由阳离子交换容量结果可知,北侧坳陷内二道河、哈尔套膨润土矿在上部发育钙基膨润土,下部发育钠基膨润土,这与我国大多数膨润土矿床的属性分层特征相一致(金翠叶等,2019),而赋存在隆起南侧坳陷内的下扎兰波罗、北窝棚等膨润土矿床,由于勘查深度较浅,仅在

上部发现钙基膨润土,下部是否存在钠基膨润土尚未可知,本文将做进一步分析。

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集

对盆地内二道河、北窝棚、下扎兰波罗以及哈尔套部分膨润土矿体进行了系统的采样。样品类型包括地表及钻孔采样。地表采样采用刻槽法,确保采样地点远离人为干扰及污染范围,采样时清除植物根系等表面杂质,剥离出新鲜面,采样规格一般为宽10 cm,深3 cm,样品采集后装入清洁的大自封袋内密封编号;钻孔岩心采样方法采用劈心法,将取出的新鲜岩心,经仔细观察,沿岩心中间一分为二,劈心时尽量保证两侧矿化程度相当。采样完成后进行密封、编号、称重,并对周边环境进行拍照及详细描述。其中XRD分析样品从膨润土矿基本分析的副样中

抽取,二道河、哈尔套、下扎兰波罗及北窝棚分别测试了11件、3件、2件及1件样品。化学全分析除哈尔套1件样品引用丁浩等(1993)外,其余二道河、北窝棚、下扎兰波罗地区分别测试了4件、2件、2件。按照钙基膨润土及钠基膨润土的不同属性,笔者对大量的基本分析测试、阳离子交换容量、胶质价、膨胀容、pH值等分析结果进行了归纳整理。

2.2 分析测试方法

对所采集的样品进行基本分析、化学全分析、阳离子交换容量、胶质价、膨胀容及XRD等测试工作。其中XRD分析由自然资源部东北矿产资源监督检测中心实验室完成,其余测试项目送至国家重点实验室东北中心进行分析。

基本分析原样经粗碎、对棍中碎、全样过磨盘机中碎100目后经混匀、缩分,棒磨保留800~1 600 g细碎至200目。每样加工后对加工设备进行清扫,棒磨桶用热水清洗,防止在加工过程中发生混样。称取0.2 g试样,置于已加入50 mL水的锥形瓶中,摇动,使试样在水中充分散开,再加入20 mL 1%焦磷酸钠溶液,摇匀。将盛有混合溶液的锥形瓶置于电炉上加热微沸5 min,取下冷却至室温,用次甲基兰标准溶液进行滴定。

化学全分析中 SiO_2 的测定采用动物胶凝聚重量法, Al_2O_3 采用氟化钾置换EDTA滴定法, Fe_2O_3 采用磺基水杨酸滴定法, TiO_2 采用过氧化氢光度法,采用六亚甲基四氮-铜试剂小体积沉淀分离EDTA滴定法测定 CaO 、 MgO ,火焰分光光度法测定 K_2O 、 Na_2O 。

阳离子交换容量采用氯化铵-氨水法。称取1.000 g试样置于100 mL烧杯中,加入25 mL 3%氯化铵-氨水3%交换液,搅匀,放置25 min;边搅拌边加入0.1%聚氧化乙烯溶液10滴,待溶液清亮后,用9 cm快速定量滤纸过滤。滤液收集于100 mL容量瓶中,以0.01 mol/L氨水冲洗烧杯及试样5~6次并入滤液。滤液用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,用于交换性阳离子的测试。试样继续用0.01 mol/L氨水洗至无氯离子,将上述滤纸连同试样一起移至100 mL锥形瓶中,加入氯化钙-甲醛混合溶液25 mL,加入相当于阳离子交换容量80%的0.1 mol/L的NaOH标准溶液,再加入酚酞指示剂4滴,密封,激烈震荡1 min,继续用0.1 mol/L的NaOH标准溶液滴定至稳定的粉红色3 min不消失即为终点。用原子吸收分光光度法测钙离子、镁离子。火焰分光光度法测

钾离子、钠离子。

称取15.00 g试样置于已盛有50~60 mL蒸馏水的100 mL带塞量筒中,再加蒸馏水至90 mL左右,塞上盖子后,摇晃5 min,使试样均匀,打开塞子后向量筒中加入1.00 g氧化镁,加蒸馏水至刻度,再密封后摇晃3 min,将量筒置于不受振动的桌面上,静止24 h,读出凝胶体界面的刻度值,即得胶质价数值。称取1.000 g试样置于已盛有30~40 mL蒸馏水的100 mL带塞量筒中,再加蒸馏水至75 mL左右,塞上盖子密封后摇晃3 min,使试样均匀,打开塞子后向量筒中加入1 mol/L盐酸25 mL,再密封后摇晃1 min,将量筒置于不受振动的桌面上,静止24 h,读出沉淀物界面的刻度,即得到膨胀容数值。

XRD样品采自不同深度、不同矿石类型的矿层内,仪器型号为D8 DISCOVER高分辨X射线衍射仪,测试电压40 kV,电流40 mA,光管功率2.2 kW,Cu靶,起始角5°,终止角85°,角度重现性±0.000 1°,探测器:万特500二维面探测器,扫描速度0.5 s,各矿物含量采用内标法掺入标准物质进行定量表征。

3 结果与分析

3.1 岩石学特征

二道河区圈定的68条矿体(矿体编号K1~K68)主要赋存于第3岩段内,其次为第2岩段;哈尔套、下扎兰波罗及北窝棚区矿体(矿体编号T1~T30)均赋存在第1岩段,对4个矿床的膨润土矿体赋矿围岩进行了统计,结果见表1。因二道河膨润土矿体数量多,矿体规模大,在盆地内具有代表性,故对二道河膨润土矿属性与赋矿岩性和矿体数量的关系进行系统的分析,由图2可见,无论是钙基、钠基或者钙钠基膨润土,大多数矿体的围岩以沉凝灰岩

表1 紫于盆地各区膨润土矿体赋矿围岩
Table 1 Surrounding rock of bentonite orebody
in Ziyu Basin

矿区	膨润土属性	赋矿围岩
二道河	钙基膨润土、钙钠基膨润土、 钠基膨润土	沉凝灰岩
	钙基膨润土、钙钠基膨润土	沉凝灰岩夹凝灰质砾岩
哈尔套	钙基膨润土、钠基膨润土	流纹质熔结凝灰岩、珍珠岩
	钙基膨润土、钠基膨润土	砂砾质凝灰岩、火山角砾岩
北窝棚	钙基膨润土	凝灰质砂岩、含砾凝灰质砂岩
下扎兰波罗	钙基膨润土	凝灰质砾岩、凝灰质砂岩

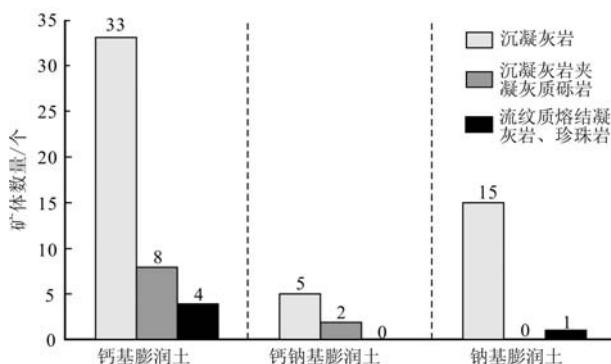


图2 二道河赋矿围岩与矿体数量、膨润土属性的关系
Fig. 2 The relationship between the surrounding rock and the number of orebodies as well as the properties of bentonite in Erdaoha area

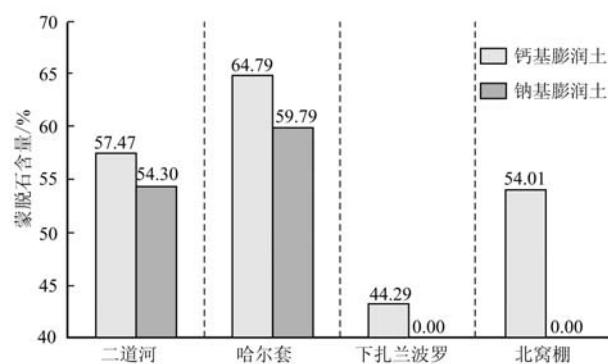


图3 紫于盆地内各膨润土矿床蒙脱石含量直方图
Fig. 3 Histogram of montmorillonite content of bentonite deposits in Ziyu Basin

为主，其次为沉淀灰岩夹凝灰质砾岩和流纹质熔结凝灰岩、珍珠岩。对各地区的大量膨润土矿样品基本分析结果进行统计(图3)可知，各地区膨润土矿除赋矿围岩有所区别之外，隆起两侧蒙脱石含量亦差异明显，二道河钙基膨润土蒙脱石平均含量57.47%，钠基膨润土蒙脱石平均含量为54.30%；哈尔套钙基膨润土蒙脱石平均含量64.79%，钠基膨润土蒙脱石平均含量59.79%；下扎兰波罗及北窝棚仅见到钙基膨润土，蒙脱石平均含量分别为44.29%及54.01%(图3)。总体上，与隆起南侧下扎兰波罗、北窝棚相比，隆起北侧的二道河及哈尔套膨润土矿床成矿规模更大，蒙脱石含量更高。

膨润土矿石以白色、灰白色、浅黄绿色、绿色、灰绿色为主，其次为灰色、浅灰色、粉红色、浅粉红色。矿石具残余玻屑沉淀灰结构、玻基结构、砂砾质凝灰结构、残余熔结凝灰等结构，层状构造、致密块状或角砾状构造。矿石均具蜡状光泽，哈尔套矿石同时具有丝绢光泽。贝壳状断口明显，手感滑润，遇水易膨胀、溶解，风化后易散解、碎裂。

3.2 矿物成分特征

经XRD分析(表2)，在二道河、北窝棚及下扎兰波罗区内，石英和斜长石为次要矿物，哈尔套区则以斜长石、方英石为次要矿物。此外，方解石在二道河、下扎兰波罗及部分哈尔套区少量存在，水云母仅

表2 紫于盆地膨润土矿 XRD 分析结果
Table 2 X-ray diffraction analyses of bentonite in Ziyu Basin

矿区名称	样品编号	蒙脱石	石英	斜长石	方解石	方英石	水云母	$w_B/\%$
二道河	Z1	60.2	30.8	7.0	2.0	—	—	100.0
	Z2	67.9	19.5	6.5	6.1	—	—	100.0
	Z3	66.5	16.7	7.0	9.8	—	—	100.0
	Z4	65.1	21.2	5.9	7.8	—	—	100.0
	Z5	68.8	19.4	4.3	7.6	—	—	100.1
	Z6	69.3	15.5	5.9	9.2	—	—	99.9
	Z7	45.8	31.9	13.5	8.7	—	—	99.9
	Z8	65.1	23.3	3.3	8.3	—	—	100.0
	Z9	77.6	13.0	5.1	4.3	—	—	100.0
	Z10	38.8	34.4	18.4	8.5	—	—	100.1
	Z11	76.8	16.6	4.7	1.9	—	—	100.0
哈尔套	ZH-1	64.0	2.8	0	0	33.2	—	100.0
	ZH-2	61.0	2.4	12.4	0	24.3	—	100.1
	ZH-3	44.2	1.9	20.8	4.3	28.9	—	100.1
北窝棚	ZB-1	62.1	17.7	15.8	—	0.2	4.2	100.0
	ZB-2	61.3	13.3	22.6	—	0.3	2.6	100.1
下扎兰波罗	XS-01	45.1	30.4	18.8	5.7	—	—	100.0

少量出现在北窝棚地区。

XRD 分析除可确定矿物组成之外,亦可用来确定矿石的蒙脱石属性。钙质蒙脱石与钠质蒙脱石的主要区别在于 $d_{(001)}$ 的大小,一般钠质蒙脱石的 $d_{(001)}$ 小于 13 Å, 钙质蒙脱石的 $d_{(001)}$ 则大于 15 Å, 中间过渡类型钠-钙基蒙脱石 $d_{(001)}$ 介于 13~14 Å 之间, 钙-钠基蒙脱石 $d_{(001)}$ 介于 14~15 Å 之间(苗春省, 1984)。二道河地区 Z1、Z2、Z3、Z4、Z5、Z6、Z8、Z9、Z11 等为矿区上部的样品,Z7 为中部采集的样品,Z10 为深部采集的样品。XRD 分析结果显示上部 9 个样品 $d_{(001)}$ 介于 15.017 60~15.405 65 Å 之间, 均大于 15 Å, 属于钙基膨润土。Z7 号样品 $d_{(001)}$ 为 14.070 07 Å, 属于钙-钠基膨润土, 而下部 Z10 号样品 $d_{(001)}$ 值为 12.075 80 Å, 小于 13 Å, 属于钠基膨润土。北窝棚及下扎兰波罗的 $d_{(001)}$ 值均大于 15 Å, 为钙基膨润土。李艳兵等(2012)对哈尔套的 2 个膨润土样品进行 XRD 分析,结果显示 $d_{(001)}$ 均小于 13 Å, 属于钠基膨润土(表 3)。

表 3 紫于盆地膨润土矿 XRD 晶面间距 $d_{(001)}$ 分析结果表

Table 3 The XRD interplanar spacing $d_{(001)}$ analytical results of bentonite ore in Ziyu basin

矿区	样品编号	$d_{(001)}$ /Å	膨润土属性
二道河	Z1	15.180 33	钙基膨润土
二道河	Z2	15.405 65	钙基膨润土
二道河	Z3	15.143 77	钙基膨润土
二道河	Z4	15.017 60	钙基膨润土
二道河	Z5	15.144 76	钙基膨润土
二道河	Z6	15.217 52	钙基膨润土
二道河	Z7	14.070 07	钙-钠基膨润土
二道河	Z8	15.186 42	钙基膨润土
二道河	Z9	15.076 94	钙基膨润土
二道河	Z10	12.075 80	钠基膨润土
二道河	Z11	15.157 09	钙基膨润土
哈尔套	井工 1#	12.370	钠基膨润土
哈尔套	井工 3#	12.001	钠基膨润土
北窝棚	ZB-1	15.659 44	钙基膨润土
北窝棚	ZB-2	15.457 71	钙基膨润土
下扎兰波罗	XS-01	15.559 00	钙基膨润土

注: 哈尔套数据引用李艳兵等(2012), 其余为本文测试。

3.3 理化性质特征

膨润土矿主要化学成分为 SiO_2 , 其次为 Al_2O_3 , 含少量 MgO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等。化学分析结果显示(表 4), SiO_2 在二道河、哈尔套、北窝棚及下扎兰波罗地区含量分别为 62.64%~65.77%、61.88%、56.79%~61.91% 及 58.42%~63.23%, 平

均值分别为 63.78%、61.88%、59.35%、60.83%, SiO_2 均小于蒙脱石的理论值。 Al_2O_3 在二道河、哈尔套、北窝棚及下扎兰波罗地区分别为 13.96%~15.81%、12.35%、14.64%~16.68% 及 14.12%~16.19%, 平均值分别为 14.66%、12.35%、15.66%、15.16%, 均低于蒙脱石 Al_2O_3 的理论含量 25.30%。在隆起北侧二道河、哈尔套地区, 总体上 Na_2O 高于 K_2O , 而隆起南侧北窝棚及下扎兰波罗则呈现相反的特点。此外, 二道河、哈尔套 CaO 、 MgO 含量高于北窝棚及下扎兰波罗地区。盆地内各区的矿石 pH 值均大于 7, 呈碱性, 阳离子交换容量、胶质价、膨胀容等矿物化性能分析结果见表 5。

4 讨论

4.1 盆地隆起两侧膨润土矿床矿化程度显著差异的原因

受盆地基底地形的控制与影响, 隆起北侧二道河膨润土矿体总体走向为北西 330°, 产状 240°∠2°~5°, 局部倾角可达 27°, 哈尔套矿体总体产状: 220°∠(<30°), 近盆地边缘部位倾角较陡, 向深部逐渐变缓。二道河及哈尔套矿体走向与盆地基底边缘大致平行展布, 矿体与义县组地层亦平行分布, 义县组为膨润土矿的形成提供了充足的物质条件, 二者紧密共生。因此, 对于义县组岩石学特征的了解与研究, 有助于掌握膨润土的展布及赋存规律。

前已述及, 二道河及哈尔套区无论从矿床规模、矿体数量及蒙脱石含量等方面均高于北窝棚及下扎兰波罗地区。笔者认为, 造成隆起两坳陷内成矿显著差异的原因主要有以下几点: ① 二道河及哈尔套地区赋矿岩石以沉凝灰岩、流纹质熔结凝灰岩、砂砾质凝灰岩、火山角砾岩为主, 以二道河地区为例, 赋矿围岩为沉凝灰岩的矿体数达到 53 层(图 2), 并且沉凝灰岩均可矿化为钙基、钙-钠基和钠基膨润土, 沉凝灰岩受矿化蚀变的程度不受膨润土属性的影响, 说明它是最有利于形成膨润土矿的岩石类型之一, 其次以沉凝灰岩夹凝灰质砾岩为赋矿围岩的矿体数达到 10 层, 与流纹质熔结凝灰岩、珍珠岩相关的矿体数量为 5 层。经薄片鉴定, 上述具有较强蒙脱石化的岩石的共同特点是岩石内火山玻璃质含量相对较高, 在热液的作用下, 火山玻璃质更易发生水解而形成蒙脱石, 而隆起南侧下扎兰波罗膨润土矿围岩以凝灰岩、凝灰质粉砂岩为主, 北窝棚地区以凝灰质

表4 紫于盆地二道河区、北窝棚区膨润土矿化学分析结果

 $w_B/\%$

Table 4 Chemical analyses of bentonite deposits in Erdaoh and Beiwopeng areas of Ziyu Basin

矿区名称	样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
二道河	EH-1	63.28	14.55	3.82	0.44	3.90	2.82	1.76	1.59
	EH-2	62.64	15.81	4.13	0.51	3.40	2.66	1.47	2.20
	EH-3	65.77	14.32	3.34	0.38	2.94	2.92	1.52	2.68
	EH-4	63.43	13.96	3.67	0.45	4.14	2.92	1.38	1.80
哈尔套	B-1	61.88	12.35	3.36	0.32	2.59	2.82	0.30	1.30
北窝棚	H-1	61.91	14.64	3.21	0.48	2.08	2.61	1.52	1.04
	H-2	56.79	16.68	3.53	0.64	1.79	2.70	1.60	0.92
下扎兰波罗	ZX-1	63.23	14.12	3.19	0.44	1.84	2.53	2.27	1.18
	ZX-2	58.42	16.19	3.32	0.60	1.89	2.60	1.37	1.01

注: 哈尔套数据引用丁浩等(1993), 其余为本文测试。

表5 矿石物化性能分析结果表

Table 5 The analytical results of physical and chemical properties of ores

矿区	属性	阳离子交换容量 (mmol/100g)				蒙脱石 (%)	胶质价 (mL/15g)	膨胀容 (mL/g)	pH 值
		$Q_{e.e}$	$E(K^+)$	$E(Na^+)$	$E(Ca^{2+})$				
二道河	钙基土	62.60	1.37	13.79	40.60	7.39	57.47	66.10	8.30
	钠基土	61.41	1.83	33.21	24.38	2.48	54.30	100.00	9.20
哈尔套	钙基土	55.56	0.74	11.08	40.97	8.30	59.79	460	9.70
	钠基土	69.49	0.80	45.27	8.85	6.68	64.79	475	9.38
北窝棚	钙基土	45.74	1.50	1.63	36.46	8.54	54.01	68.17	11.45
下扎兰波罗	钙基土	58.32	1.66	0.78	45.84	8.97	44.29	73.30	7.89

砂岩为主, 火山玻璃质含量相对较低, 矿化相对较弱, 这是导致二者蒙脱石化较弱的原因之一。②二道河及哈尔套位于盆地边缘, 义县组与下部小塔子沟组及上部孙家湾组构成了角度不整合关系, 大气降水及地下水沿不整合面、层理或裂隙等, 由上至下向深部或沿层理面淋滤交代, 使得义县组内火山玻璃物质更易水解形成蒙脱石, 最终形成厚度大, 品位高的矿体(图4)。

4.2 上部钙基、下部钠基膨润土分层原因

为进一步分析盆地内膨润土属性分层的原因, 笔者对二道河区68条矿体(图5a、5b)及北窝棚30条矿体(图5c、5d)的赋存标高、埋藏深度与蒙脱石含量的关系进行了对比分析。

二道河钙基膨润土矿主要赋存在122.44~298.76 m 标高, 埋藏深度0.00~161.06 m; 钙钠基膨润土赋存标高159.03~202.64 m, 埋藏深度72.42~125.91 m, 平均埋藏深度99.38 m; 钠基膨润土赋存标高13.63~190.05 m, 埋藏深度85.53~267.91 m。由地表向深部较为明显的表现为浅部钙基膨润土(45层矿体)、中部钙-钠基膨润土(7层矿体)、深部钠基膨润土(16层矿体)的分层特征。钠基膨润土在距地表向下85.53 m 开始出现, 向下逐渐增多。

图5b中可见1~5号钙基膨润土位于100 m 埋藏深度及以下, 似乎与本区85.53 m 以下发育钠基膨润土的现象不符。经综合分析, 造成1~5号钙基膨润土埋藏深度较深的原因是, 这5层矿体的上部无一例外地覆盖有较厚的上白垩统孙家湾组, 据统计, 该5层矿体上覆孙家湾组厚度为18.45~65.39 m, 孙家湾组与下部义县组存在角度不整合界面, 如果以此角度不整合面为计算该5层矿体埋藏深度的零点, 那么向下至该5层钙基膨润土矿体的实际埋深为50.50~87.55 m, 与本区第1层钠基膨润土的85.53 m 标高相当, 由此不仅说明了膨润土成矿与义县组的密切关系, 而且进一步说明在成矿初期, 矿化作用与义县组是同时或偏晚发生, 但初步富集成矿时间应早于孙家湾组。结合图5a、5b, 从整体上看, 二道河钠基膨润土一般在地表或不整合界面向下90 m 左右深度向下发育。南东侧哈尔套区以埋深100 m 为钙基膨润土与钠基膨润土划分界限(李艳兵等, 2012), 总观二道河及哈尔套膨润土矿分布特征, 结合前述二道河钙钠基膨润土平均埋藏深度99.38 m, 以地表或义县组顶部的不整合面向下90~100 m 深度作为钙基、钠基膨润土划分的基本界限是合适的。

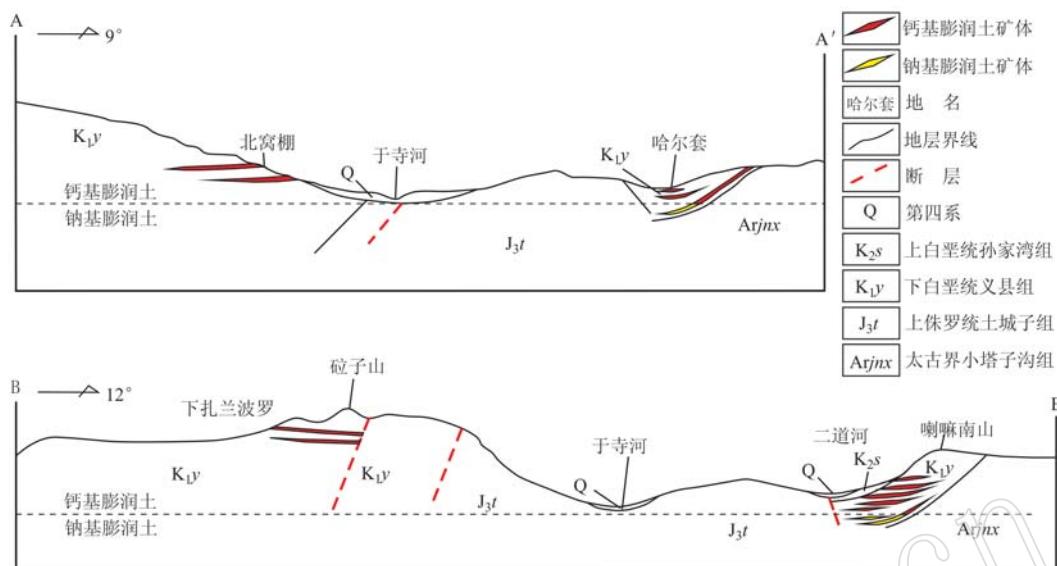


图 4 A—A' 及 B—B' 剖面地质简图
Fig. 4 Geological section of A—A' and B—B'

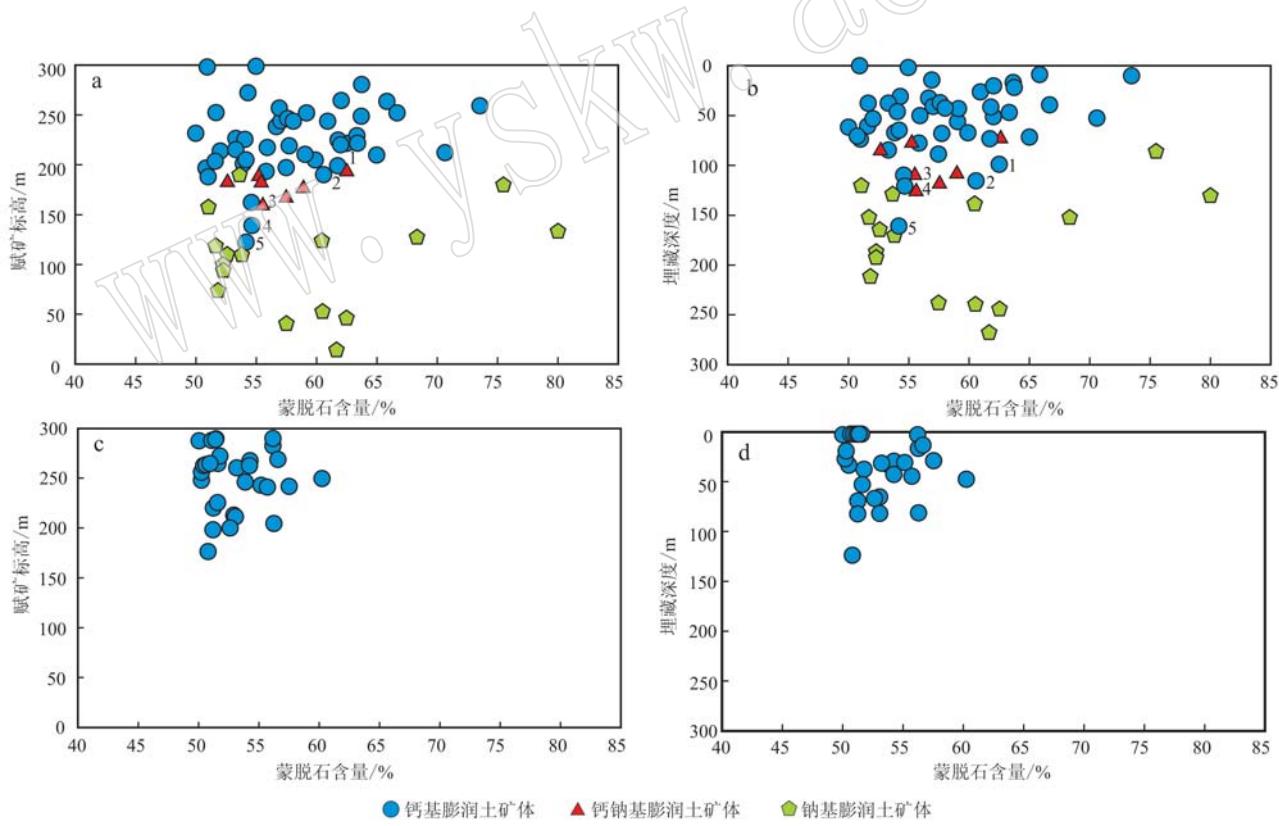


图 5 矿体赋矿标高、埋藏深度与蒙脱石含量关系图

Fig. 5 Relationships of ore-bearing elevation, burial depth and montmorillonite content of orebody
a, b—二道河矿体赋矿标高、埋藏深度与蒙脱石含量关系图；c, d—北窝棚矿体赋矿标高、埋藏深度与蒙脱石含量关系图
a, b—relationships of ore-hosting elevation, burial depth and montmorillonite content of Erdaohuo orebody; c, d—relationships of ore-hosting elevation, burial depth and montmorillonite content of Beiwopeng deposit

北窝棚膨润土矿体赋存标高为 176.76~290.00 m(图 5c、5d),除最下部的 1 层膨润土矿体外,其余 29 层膨润土矿体埋藏深度均在地表向下 1.50~81.48 m 之间,表明地表至 81.48 m 埋深以上是钙基膨润土的主要成矿深度。

综合以上论述,膨润土矿之所以具有上钙下钠的属性分层特征,可理解为大气降水或地表水等热液沿地表或不整合面由上至下向深部或沿层面淋滤交代, Na^+ 被淋失、置换,使得 Ca^{2+} 占据主导地位,故在地表及浅部形成了钙基膨润土,随着埋藏深度增加,环境条件封闭程度逐渐加大,热液对 Na^+ 交代淋滤作用持续减弱,继而存在钙钠基膨润土的过渡类型,最后在地表向下 90~100 m 埋藏深度后,钠离子取代钙离子占据主导地位,故而在深部形成了钠基膨润土。

4.3 矿物学差异性分析

因水解程度不同,各区膨润土表现为矿物成分上的差异性。XRD 分析结果表明,上部钙基膨润土 $d_{(001)}$ 均大于 15 Å,下部钠基膨润土小于 13 Å,中间过渡类型钙-钠基 $d_{(001)}$ 介于 13~15 Å 之间,XRD 分析所判断的膨润土属性结果与阳离子交换容量、可交换阳离子分析结果高度一致,同时也说明了隆起南北两侧膨润土矿在物质组成及矿化程度的明显差异性。

Si 和 Al 是组成蒙脱石最主要的元素, Si 高 Al 低可反应出膨润土在成矿过程中 Al 被不断的淋溶和置换(侯梅芳等, 2003a, 2003b),二道河 Si/Al 均值为 3.83,哈尔套 Si/Al 均值为 4.42,北窝棚 Si/Al 均值为 3.34,下扎兰波罗 Si/Al 均值为 3.54(表 4),可见二道河及哈尔套 Si/Al 更高,矿化程度更好。同时,二道河、哈尔套普遍存在 CaO 与 Na_2O 含量高于下扎兰波罗及北窝棚等地区,因此在隆起北侧,钙基及钠基膨润土矿更为发育。此外,北窝棚的矿物组成中可见水云母,水云母含有 K 元素,进一步反映了北窝棚等地区矿化相对不彻底,矿化程度偏低。

成矿微观环境可以影响不同矿物间的转化,碱性环境更有利于蒙脱石化作用的发生(侯梅芳等, 2003a, 2003b)。当水介质 $\text{pH}=8~10$ 时,沸石可进一步转化为蒙脱石,如水介质保持低 $\text{H}^+/(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 时,火山玻璃可能直接形成蒙脱石矿物(金翠叶等, 2019)。具体由表 5 可以看出,二道河膨润土矿的钙基及钠基膨润土 pH 值分别为 8.61 及 9.20,同侧的哈尔套钙基及钠基膨润土的 pH 值分别为

8.90 及 9.38,而下扎兰波罗及北窝棚地区矿石 pH 值介于 7~8 之间,矿化程度等各方面均不及北侧二道河及哈尔套地区,这进一步说明了碱性水体环境更有利于蒙脱石化,并且 pH 值越高,矿化程度越好。

因而可得出:①相较于盆地其他地区,哈尔套膨润土矿总体性能最好,对哈尔套膨润土矿自身而言,钠基膨润土在蒙脱石含量、阳离子交换总量、胶质价、膨胀容、 pH 值等方面均高于钙基膨润土,理化性能比钙基膨润土更为优越;②与隆起同侧北西向的二道河区相比,哈尔套膨润土在蒙脱石含量、胶质价、膨胀容、 pH 值等方面均高于二道河膨润土矿;③隆起北侧二道河、哈尔套膨润土矿无论在蒙脱石平均含量,还是阳离子交换总量及矿床规模等方面均高于南侧的下扎兰波罗及北窝棚膨润土矿。

5 结论

(1) 含有较高火山玻璃含量的沉凝灰岩、流纹质熔结凝灰岩、珍珠岩、砂砾质凝灰岩、火山角砾岩等为膨润土矿的形成提供了优质的基础物质条件。北侧二道河、哈尔套区义县组内火山玻璃等物质含量更高,在矿化程度、矿床规模等方面均明显优于南部下扎兰波罗及北窝棚矿床。

(2) 隆起北侧二道河及哈尔套膨润土矿与南侧北窝棚和下扎兰波罗膨润土矿相比,总体上蒙脱石含量更高,具有高 Si 低 Al 、高 Na 低 K 的特征, pH 值更大,碱性程度更高,更加有利于蒙脱石化的发生。

(3) 随埋藏深度增加,盆地内距地表 90~100 m 深度向上以钙基膨润土为主,深部则主要发育钠基膨润土。由此及彼,可进一步指导在已发现的膨润土矿床的深部寻找钠基膨润土及周边找寻钙基、钠基膨润土矿的勘查工作。

致谢 辽宁有色勘察研究院有限责任公司金永新教授级高级工程师、闫绍波高级工程师、潘金山工程师参加了野外工作,腾达、孟姝彤等在样品化验分析过程中给予了大量帮助,在此一并致谢。

References

- Cheng Rihui, Cao Shoulian, Wang Dongpo, et al. 1999. The basement structures and tectonic patterns of the Mesozoic basins in west Liaoning province and its northern adjacent area [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 29(1): 29~32 (in Chinese).

- nese with English abstract).
- Diao Chuncai and Zhu Xuezhong. 2013. Characteristics and genesis of bentonite deposit from Yusi basin in Fuxin [J]. Journal of Liaoning technical University(Natural Science), 32(12): 1 630~1 634 (in Chinese with English abstract).
- Ding Hao and Zou Weiwei. 1993. Study on material composition, physical and chemical properties and mineral processing of bentonite in Fuxin, Liaoning Province [J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 14(6): 31~33 (in Chinese).
- Ding Shuli, Peng Suping, Liu Qinfu, et al. 2001. A preliminary study of factors affecting the adsorption of heavy metals by bentonite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 579~582 (in Chinese with English abstract).
- Fu Cheng, Zhu Xiaping, Xiang Niannan, et al. 2019. A study of passivation for copper, nickel and cadmium in soil by aminobentonite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 38(6): 807~814 (in Chinese with English abstract).
- Guo Hongzhong and Zhang Zhaochong. 1992. Essential characteristics of Mesozoic volcanic rocks in western Liaoning [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 11(3): 193~204 (in Chinese with English abstract).
- Guo Xinfeng, Li Yan, Wang Juanfang, et al. 2008. Comparison of several measuring methods for bentonite cation exchange capacity [J]. Metrology Test Technology & Verification, 18(1): 10~12 (in Chinese with English abstract).
- Han Lirong, Lu Anhuai, Chen Congxi, et al. 2001. Modified conditions of organobentonite for adsorbing organic contaminants [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 455~460 (in Chinese with English abstract).
- Hou Meifang, Ma Beiyian, Li Fangbai, et al. 2003a. Chemical composition of bentonites from various parts of China and differences among ore samples [J]. Geology-Geochemistry, 30(1): 70~73 (in Chinese with English abstract).
- Hou Meifang, Ma Beiyian, Li Fangbai, et al. 2003b. Composition and property of exchangeable cations in bentonites [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 19(1): 61~64 (in Chinese with English abstract).
- Jin Cuiye, Sha Rula, Ren Xiaohui, et al. 2019. Geochemical characteristics and genesis of Ningcheng bentonite deposit in Chifeng [J]. Journal of Chifeng University(Natural Science Edition), 35(7): 29~32 (in Chinese).
- Li Guangyou. 2005. Geological characteristics and controlling conditions of non-metal deposits in continental volcanic sedimentary rock series [J]. Geoscience, 19(3): 361~368 (in Chinese with English abstract).
- Li Tan, Hu Motian and Wang Jiping. 2014. The geologic features and metallotect of beiwopeng bentonite deposit in fuming country, Liaoning Province [J]. Geology of Chemical Minerals, 36(3): 161~166 (in Chinese with English abstract).
- Li Yanbing, Cui Wenlong, Sui Guoshun, et al. 2012. Study on characteristics and properties of bentonite ore in Ha'erbaojie, Fuxin [J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 33(1): 33~35 (in Chinese).
- Liaoning Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources. 1989. Liaoning Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources [M]. Beijing: The Publishing Press of Geology, 707~709.
- Lin Tao, Li Xue, Xu Yongjian, et al. 2014. Preparation and characterization of aluminum salt modified bentonite in desilication [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(3): 567~573 (in Chinese with English abstract).
- Ling Hui, Lu Anhuai, Wang Changqiu, et al. 2011. A new method for the preparation of modified bentonite used in organic wastewater treatment [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(1): 135~140 (in Chinese with English abstract).
- Liu Dianhe and Zhang Xuehua. 2015. Geological characteristics and genesis discussion of erdaode bentonite deposit in Liaoning Province [J]. Geology of Chemical Minerals, 37(2): 85~92 (in Chinese with English abstract).
- Meng Qingmei, Sun Chenguang, Liu Xiaodong, et al. 2009. Factors for removal of zinc cation from aqueous solution by bentonite [J]. Metal Mine, 44(8): 149~152 (in Chinese with English abstract).
- Miao Chunsheng. 1984. A rapid approach to classifying the types of expandable soils by X-ray diffraction [J]. Acta Mineralogica Sinica, 4(1): 88~91 (in Chinese).
- Nita S G, Nani I, Ju Y H, et al. 2010. Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil [J]. Applied Clay Science, 47(3~4): 462~464.
- Peng Yangwei and Sun Yan. 2012. Resource characteristics and market situation of bentonites at home and abroad [J]. Metal Mine, 47(4): 95~105 (in Chinese with English abstract).
- Wang Keqin and Yang Yue. 2000. The study on mineralization of the volcanic rock type bentonite deposits in western Liaoning province [J]. Geology and Prospecting, 36(1): 6~9 (in Chinese with English abstract).
- Wang T, Zhu J X, Zhu R L, et al. 2010. Enhancing the sorption capacity of CTMA-bentonite by simultaneous intercalation of cationic polyacrylamide [J]. Journal of Hazardous Materials, 178 (1/2/3): 1 078~1 084.
- Wang Xinjiang and Lei Jianbin. 2010a. Features of bentonite mineral resources in China and its utilization status [J]. Tribune of China Non-Metallic Mining Industry, 31(3): 13~15 (in Chinese with English abstract).

- Wang Xinjiang, Ma Liang, Lei Jianbin, et al. 2010b. Study on physico-chemical properties test and analysis of main bentonite mineral resources in China [J]. Tribune of China Non-Metallic Mining Industry, 31(5): 26~28 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xiaohuan, Peng Chunyan and Yuan Peng. 2016. Research on current situation and strategies of bentonite industry in foreign countries [J]. Non-Metallic Mines, 39(5): 65~68 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Wanshan. 2017. Geological characteristics and prospecting direction of bentonite deposit in Sijieliang Area Jianping County, Liaoning Province [J]. Tribune of China Non-Metallic Mining Industry, 126(2): 55~58 (in Chinese with English abstract).
- Yan Yi, Lin Ge, Li Ziran, et al. 2003. Detrital composition of Mesozoic sandstone and its implication for provenance and tectonic evolution of Beipiao (Jin-Yang) Basin, Western Liaoning Province [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 21(3): 441~447 (in Chinese with English abstract).
- Yang Geng, Guo Hua and Liu Li. 2001. Tectonic evolution of Mesozoic basins in western Liaoning [J]. Uranium Geology, 17(6): 332~340 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Jinhai and Deng Lijun. 2011. Study on the preparation of modified bentonite and its adsorption behavior on Pb^{2+} [J]. Journal of Functional Materials, 42(6): 980~984 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xuezhong and Hu Motian. 2014. The mineralogical characteristics of bentonite in the Beiwopeng deposit, Fuxin, Liaoning Province [J]. Geology of Chemical Minerals, 36(4): 225~229 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 程日辉, 曹守连, 王东坡, 等. 1999. 辽西及其北部邻区中生代盆地基底结构与盆地构造样式 [J]. 长春科技大学学报, 29(1): 29~32.
- 刁纯才, 朱学忠. 2013. 阜新于寺盆地膨润土矿特征及成因 [J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 32(12): 1630~1634.
- 丁 浩, 邹蔚蔚. 1993. 辽宁阜新膨润土物质组成和理化性能及选矿研究 [J]. 建材地质, 70(6): 31~33.
- 丁述理, 彭苏萍, 刘钦甫, 等. 2001. 膨润土吸附重金属离子的影响因素初探: 以 Zn^{2+} 为例 [J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 579~582.
- 付 成, 朱霞萍, 向念念, 等. 2019. 氨基膨润土对铜镍镉污染土壤的钝化修复研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 38(6): 807~814.
- 郭洪中, 张招崇. 1992. 辽宁西部中生代火山岩的基本特征 [J]. 岩石矿物学杂志, 11(3): 193~204.
- 郭新锋, 黎 艳, 王娟芳, 等. 2008. 几种测定膨润土阳离子交换容量方法的比较 [J]. 计量测试与检定, 18(1): 10~12.
- 韩丽荣, 鲁安怀, 陈从喜, 等. 2001. 有机膨润土制备条件对其吸附有机污染物性能的影响 [J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 455~460.
- 侯梅芳, 马北雁, 李芳柏, 等. 2003a. 我国各地膨润土化学组成及其矿床矿样间差异性 [J]. 地质地球化学, 30(1): 70~73.
- 侯梅芳, 马北雁, 李芳柏, 等. 2003b. 膨润土的交换性阳离子组成及其属性分析 [J]. 华南地质与矿产, 19(1): 61~64.
- 金翠叶, 莎茹拉, 任晓辉, 等. 2019. 赤峰宁城膨润土矿地球化学特征及成因研究 [J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 35(7): 29~32.
- 李广有. 2005. 陆相火山沉积岩系非金属矿床的地质特征及控矿条件 [J]. 现代地质, 19(3): 361~368.
- 李 坛, 胡墨田, 王吉平. 2014. 辽宁省阜蒙县北窝棚膨润土矿床地质特征及控矿因素 [J]. 化工矿产地质, 36(3): 161~166.
- 李艳兵, 崔文龙, 隋国舜, 等. 2012. 阜新哈尔套街膨润土矿特征及其性能研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 33(1): 33~35.
- 辽宁省地质矿产局. 1989. 辽宁省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 707~709.
- 林 涛, 李 雪, 徐永健, 等. 2014. 用于除硅的铝盐改性膨润土的制备与表征 [J]. 岩石矿物学杂志, 33(3): 567~573.
- 凌 辉, 鲁安怀, 王长秋, 等. 2011. 用于有机废水处理的改性膨润土的制备新方法研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 30(1): 135~140.
- 刘殿鹤, 张雪花. 2015. 辽宁省二道河膨润土矿床地质特征及成因探讨 [J]. 化工矿产地质, 37(2): 85~92.
- 孟庆梅, 孙晨光, 刘晓东, 等. 2009. 膨润土吸附水中 Zn^{2+} 的影响因素研究 [J]. 金属矿山, 44(8): 149~152.
- 苗春省. 1984. X射线衍射快速划分膨润土类型的方法 [J]. 矿物学报, 4(1): 88~91.
- 彭杨伟, 孙 燕. 2012. 国内外膨润土的资源特点及市场现状 [J]. 金属矿山, 47(4): 95~105.
- 王克勤, 杨 越. 2000. 辽西火山岩型膨润土矿床成矿作用的研究 [J]. 地质与勘探, 36(1): 6~9.
- 王新江, 雷建斌. 2010a. 我国膨润土资源概况及开发利用现状 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 31(3): 13~15.
- 王新江, 马 亮, 雷建斌, 等. 2010b. 我国主要膨润土矿床原矿理化性能测试分析研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 31(5): 26~28.
- 吴小缓, 彭春燕, 袁 鹏. 2016. 国外膨润土行业发展现状及策略研究 [J]. 非金属矿, 39(5): 65~68.
- 肖万山. 2017. 辽宁建平县四节梁地区膨润土矿床地质特征及找矿方向 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 38(2): 55~58.
- 闫 义, 林 舸, 李自安, 等. 2003. 辽西北票(金-羊)盆地中生代砂岩碎屑组分对区域构造演化的响应 [J]. 沉积学报, 21(3): 441~447.
- 杨 庚, 郭 华, 刘 立. 2001. 辽西地区中生代盆地构造演化 [J]. 铀矿地质, 17(6): 332~340.
- 原金海, 邓利均. 2011. 改性膨润土的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究 [J]. 功能材料, 42(6): 980~984.
- 朱学忠, 胡墨田. 2014. 辽宁省北窝棚膨润土矿岩石矿物学特征 [J]. 化工矿产地质, 36(4): 225~229.